

Desarrollo de una matriz polimérica con propiedades autorreparables

Development of a polymer matrix with self-healing properties

Anda-Domínguez, I¹., Domínguez-Saldaña, F¹., Hernández-Olmos, A¹., Ríos-Gutiérrez, N¹., Tostado-Hernández, M¹., Zuñiga-Soto, D¹., Martínez-Moreno, M¹., Fuentes-Ramírez, R¹., Contreras López, D^{1*}.

¹Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato.

*david.contreras@ugto.mx

Resumen

Los polímeros con memoria de forma han sido materiales de gran interés debido a la capacidad de deformarse y recuperar su forma original. Para el presente trabajo se elaboró un recubrimiento de poliuretano base agua con propiedades autorreparables. Para lograrlo se utilizaron nanopartículas de magnetita para brindar una mejora al recubrimiento. La magnetita y el poliuretano fueron caracterizados mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo; además, a la magnetita se le realizó la prueba de colorimetría y estabilidad en medios ácidos y alcalinos. Se elaboraron muestras de distintas concentraciones de nanopartículas (0.0%, 0.025%, 0.05% y 0.1%,). Para mejorar el recubrimiento se añadió un agente emulsificante, talco y antiespumante.

A las muestras se les realizaron pruebas mecánicas (adhesión y dureza), ángulo de contacto, absorción de agua y densidad y las pruebas de autoreparación mediante el estímulo de luz ultravioleta y calor. La adición de las nanopartículas magnéticas muestra una mejora en la adhesividad y dureza de los materiales, aunque el poliuretano por sí solo presenta mayor dureza y densidad debido a la porosidad. Todos los recubrimientos demostraron ser hidrófilos. Mediante el estímulo de luz ultravioleta y flujo de calor se obtuvo la recuperación de los recubrimientos dañados, aunque la luz ultravioleta afectó la estructura del poliuretano cambiando su color, lo cual no sucedió con la temperatura aplicada mediante el flujo de calor. Además, la recuperación por luz ultravioleta tuvo una duración de 24 h, mientras que el mayor tiempo aplicando calor fueron solamente 20 minutos, demostrando que el calor es mejor estimulante para la recuperación del recubrimiento.

Palabras clave: poliuretano, magnetita, polímero con memoria de forma.

Abstract

Shape memory polymers have been materials of great interest due to their ability to deform and recover their original shape. For the present work, a water-based polyurethane coating with self-healing properties was developed. To achieve this, magnetite nanoparticles were used to improve the coating. The magnetite and polyurethane were characterized using infrared spectroscopy, and the magnetite was tested for colorimetry and stability in acid and alkaline media. Samples of different concentrations of nanoparticles (0.0%, 0.025%, 0.05% and 0.1%) were developed. An emulsifying agent, talc and antifoam were added to improve the coating.

The samples were subjected to mechanical tests (adhesion and hardness), contact angle, water absorption and density, and self-healing tests using ultraviolet light and heat stimulation. The addition of magnetic nanoparticles shows an improvement in the adhesiveness and hardness of the materials, although polyurethane alone has greater hardness and density due to porosity. All coatings proved to be hydrophilic. The recovery of damaged coatings was achieved by means of stimulation with ultraviolet light and heat flow. Although ultraviolet light affected the structure of the polyurethane by changing its color, this did not happen with the temperature applied through the heat flow. In addition, the recovery by ultraviolet light lasted 24 hours, while the longest time applied with heat was only 20 minutes, demonstrating that heat is a better stimulant for the recovery of the coating.

Introducción

El uso y desarrollo de sistemas base solvente para resinas en recubrimientos estaba motivado por las exigencias del mercado a que éstos tuvieran un alto rendimiento y apariencia. Sin embargo, con el paso del tiempo se adoptó un enfoque más consciente, motivando la aplicación de regulaciones para restringir las emisiones de solventes (compuestos orgánicos volátiles, COV). Por lo tanto, las tecnologías con bajos COV's han ido ganando interés en el mercado de los recubrimientos. Dentro del campo de tecnologías libres o de bajos COV's, un material que se destaca es el poliuretano base agua, este material ha sido ampliamente utilizado y estudiado debido no solo a su amplio campo de aplicaciones, sino también debido a su versatilidad y buenas propiedades, como lo son su bajo costo, durabilidad, buen aislante térmico, bajo peso y confort [2-4].

Debido a la necesidad de obtener nuevos materiales para diversas aplicaciones (biomédicas, espaciales, recubrimientos y adhesivos) hay un particular interés por los polímeros con memoria de forma (SMP), debido a que tienen la característica inusual de poder deformarse y recuperar su forma original mediante la aplicación de algún estímulo externo como temperatura, luz, pH, campo magnético, campo eléctrico, etc., [5-7] y recuperar su forma original. Dentro de los materiales poliméricos con la capacidad de recuperación de memoria de forma se ha puesto gran atención en los poliuretanos con memoria de forma (SMPU) que son polímeros segregados que combinan dos fases, una fase dura y una fase blanda [7].

El efecto de la memoria de forma se desencadena por las acciones realizadas alrededor de la temperatura de transición vítrea. Esta temperatura es importante ya que permite fijar la forma temporal, de manera que sea capaz de contrarrestar la fuerza elástica que tiende a devolver el material a su forma original. Si la recuperación de la forma no se activa mediante el calentamiento externo se puede activar mediante otro mecanismo, como la incorporación de varios tipos de relleno conductores [6-7].

Debido a sus propiedades magnéticas y eléctricas, la magnetita es uno de los materiales de incorporación preferidos y mejor caracterizados, ya que mejora la fuerza de recuperación del SMPU y modifica su estructura, dando lugar a la incorporación de propiedades funcionales interesantes [1-3, 7] como la memoria de forma activada por calentamiento, excelente estabilidad química y la potencial biocompatibilidad y biodegradabilidad [6]. Si bien hay estudios sobre las propiedades eléctricas y magnéticas de la magnetita, son pocos los que se enfocan en la adición de ésta en matrices de poliuretano y el efecto de las nanopartículas en las propiedades estructurales y funcionales de dichos compuestos [6-7].

Metodología

Síntesis y caracterización de la magnetita.

La técnica utilizada fue la coprecipitación, para llevarla a cabo se prepararon las soluciones de NaOH 2 M, FeCl₂ 0.05 M y FeCl₃ 0.1 M. Se calentaron las soluciones a 80°C en un baño de aceite y la mezcla de cloruros se vertió gota a gota a la matriz básica con agitación magnética vigorosa por 45 min. Se añadió como surfactante polipropilenglicol-2000 (PPG-2000) al 1% en masa.

Las nanopartículas fueron lavadas utilizando agua destilada y etanol. Posteriormente se secaron a 60°C por 24 h y el polvo obtenido fue calcinado a 800 °C por 24 h. Para la caracterización de los materiales resultantes, se utilizó la espectroscopia de FT-IR. Las nanopartículas se caracterizaron mediante colorimetría utilizando el colorímetro portátil Lishang LS172 a las nanopartículas de magnetita sintetizadas. Para evaluar la estabilidad química, las nanopartículas se expusieron a una solución de NaOH 1 M y HCl 1 M, durante 120 h. Posteriormente, se realizó de nuevo una evaluación del color.

Síntesis y caracterización de la matriz polimérica.

En un reactor enchaquetado se añadieron las cantidades estequiométricas de PPG-2000 y 2, 4-toluendiisocianato (2, 4-TDI) y ácido 2, 2-bis(hidroximetil)propiónico a 83°C y una agitación de 250 rpm por 3 h. Posteriormente se disminuyó la temperatura a 70 °C para añadir el extensor de cadena, etilenglicol (EG) y se mantuvo la reacción por 1 h. Se llevó la reacción a temperatura ambiente para neutralizar utilizando trietilamina (TEA) y la cantidad necesaria de acetona y se dejó reaccionar por 10 min. Por último, se añadió agua destilada a alta velocidad y se mantuvo la agitación por 30 min para la obtención de la emulsión. La acetona residual se destiló para tener el compuesto libre de solventes orgánicos. Se dejó secar una película de emulsión por 24 h para realizar la caracterización por espectroscopia de infrarrojo.

Elaboración del recubrimiento.

La emulsión se estabilizó añadiendo un emulsificante comercial al 1% en masa. Posteriormente se agregó la cantidad de nanopartículas para cada composito (0%, 0.025%, 0.05% y 0.1% en masa). Como carga se utilizó talco industrial al 10% en masa y un agente antiespumante al 1% en masa.

Propiedades mecánicas.

Se realizaron pruebas de adhesión y dureza. Las pruebas de adhesión se realizaron mediante el estándar ASTM-D-3359 utilizando láminas de acero inoxidable que fueron recubiertas con los distintos compositos. Se prepararon tres láminas para cada concentración de nanopartículas. Se realizó la prueba de dureza en base a la norma ISO 868:2003 la cual especifica el método de prueba estándar para la determinación de dureza de materiales elastoméricos o plásticos blandos mediante un durómetro y utiliza la escala de dureza Shore, en este sentido, se seleccionó la escala Shore A, ya que es la que suele medir la fuerza de materiales suaves o muy flexibles.

Ángulo de contacto.

En cuanto al ángulo de contacto se procedió a acomodar las probetas en una base lisa y estable, se añadió una gota a la superficie de la probeta con gotero, proceso que se repitió cinco veces por probeta, limpiando cada gota entre repeticiones. Por medio de una fotografía y con ayuda del software ImageJ Fijise se calculó el ángulo de contacto, este proceso se realizó con la herramienta Drop Analysis - LB-ADSA.

Absorción de agua y densidad

Para la prueba de absorción de agua se midió la masa inicial de las probetas, después fueron expuestas en agua por 24 h y se midió la masa final, se utilizó la ecuación 1 para calcular el porcentaje de agua absorbido.

Ecuación 1. Cálculo del porcentaje de agua absorbida.

$$\%W = \frac{W - W_0}{W_0} * 100\%$$

Donde W_0 es la masa inicial y W es la masa final.

Se realizaron pruebas por triplicado para obtener la densidad promedio de cada uno de los diferentes compositos, con el objetivo de ver el cambio de densidad según los porcentajes de concentración de magnetita agregados en cada uno.

Propiedades autorreparables

Se cubrieron láminas de vidrio con cada uno de los compositos a diferentes concentraciones de nanopartículas. Se dejaron secar por 24 h. Posteriormente, se hizo un corte cruzado, dañando el recubrimiento. Se expusieron las películas durante 24 h a la luz ultravioleta. Se retiraron las probetas y se examinaron para comparar el estado de recubrimiento.

Otras láminas recubiertas que también fueron dañadas no fueron expuestas a la luz ultravioleta, sino que con ayuda de una estación de calor con cautín quick 706w+, se aplicó dicho estímulo a una temperatura de 280 °C para efectuar la reparación del material.

Resultados

Síntesis y caracterización de la magnetita.

La *Figura 1* muestra el espectro FTIR de la magnetita después de haber sido calcinada para eliminar cualquier impureza orgánica que pudiese estar presente. Basándose en el espectro, se puede observar que los polvos contienen principalmente magnetita, pues se tiene una banda ubicada en 570 cm^{-1} perteneciente al enlace Fe-O del material y una banda débil a los 420 cm^{-1} . Se puede observar que no existe impurezas de maghemita pues no se encuentran vibraciones a 630 cm^{-1}

características del enlace Fe-OH. Pero si se encuentran presentes bandas de vibración de moléculas de agua a 3400 y 1600 cm^{-1} .

En cuanto a la estabilidad química, se observó que en medios básicos la diferencia de color es sensorialmente ligera. El color marrón palideció un poco, y de acuerdo con el sistema de coordenadas CIELAB, existe resistencia al medio alcalino. En cuanto a la exposición al medio ácido, las nanopartículas se disolvieron en el HCl después de 12 h de exposición. La solución se tituló para obtener el precipitado de magnetita, que de acuerdo con el sistema CIELAB se sufrió un cambio de color considerable. La magnetita no es resistente al medio ácido expuesto. En cuanto a la solubilidad, las nanopartículas son solubles en el HCl e insolubles en el NaOH. La *Tabla 1*, muestra los resultados del sistema de espacio de color CIELAB.

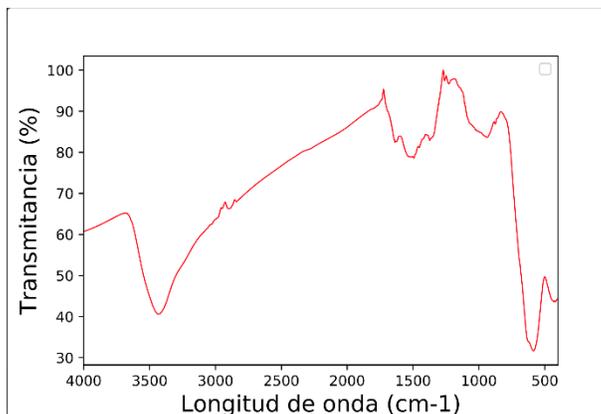


Figura 1. Espectro infrarrojo, magnetita calcinada.

Tabla 1. Resultados del sistema de coordenadas CIELAB.

	ΔE	Diferencia sensorial.
Exposición al medio alcalino.	1.3542	Ligera
Exposición al medio ácido.	25.8529	Extraordinaria

Síntesis y caracterización de la matriz polimérica.

La *Figura 2*, muestra el espectro infrarrojo del poliuretano sintetizado, las bandas de interés que son características de este material son bien identificadas, una banda de estiramiento amplia perteneciente al grupo NH ubicada entre 3300-3600 cm^{-1} y la banda de estiramiento del grupo -C=O observable entre los 1600-1750 cm^{-1} . Lo cual demuestra la síntesis exitosa del material.

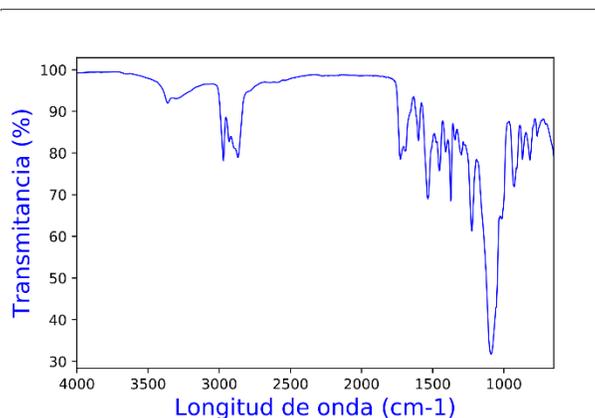


Figura 2. Espectro infrarrojo, poliuretano.

Elaboración del recubrimiento.

Las emulsiones obtenidas tenían un color blanco-azulado y eran semiestables. La adición del emulsificante ayudó de gran manera para estabilizarlas. La adición de las nanopartículas mostró aglomeraciones de éstas, la sonicación no funcionó para dispersarlas en la emulsión, pero la adición del talco resultó efectiva para una mejor dispersión. Hay que resaltar que a mayor presencia de nanopartículas, mayor aglomeración se presentó.

Pruebas mecánicas.

De acuerdo con el estándar ASTM D3359-09 todos los recubrimientos elaborados en este trabajo mostraron un valor de adhesividad de 5B, que es el más alto posible, lo cual indica que el recubrimiento tiene una adhesión muy fuerte, lo cual para los fines deseados es una característica muy importante, pues asegura que el material mantendrá su integridad y funcionalidad durante su vida útil, actuando como un material de protección frente a la corrosión y los factores ambientales. Debido a que todos los recubrimientos tuvieron el la misma evaluación se podría considerar que las nanopartículas no confieren ninguna mejora en la adhesividad.

Pero después de la exposición durante 24 h en agua, se observó que el recubrimiento sin nanopartículas obtuvo un valor de 4B durante la realización de la prueba, es decir, se perdió entre un 5-15% del recubrimiento, mientras que todos los recubrimientos con nanopartículas continuaron con el valor de 5B, lo que sugiere que la incorporación de las nanopartículas en la matriz polimérica si mejora significativamente la adhesión cuando el recubrimiento se ve expuesto al agua, lo que indica una mayor durabilidad y rendimiento de barrera.

La *Tabla 2* muestra los resultados de la dureza promedio. Se puede observar que conforme se van añadiendo nanopartículas en los compositos la dureza aumenta como era de esperarse, por la presencia del material cerámico en la matriz polimérica. El hecho de que el recubrimiento sin nanopartículas presente mayor dureza que los compositos podría explicarse en el hecho de que la presencia de las nanopartículas hace más poroso el material, es por eso que los compositos presentan una menor dureza que el recubrimiento de poliuretano. Con base a la escala de dureza Shore, las probetas que contienen concentraciones de magnetita a 0.025% y 0.05% se clasifican como “*medium soft*” pues sus valores promedio correspondientes entran en el rango de 30-60A. Por su parte, las probetas con concentraciones de 0.0% y 0.1% se clasifican como “*medium hard*” ya que sus valores correspondientes entran en el rango de esta clasificación, la cual es 60-80A.

Tabla 2. Prueba de dureza.

Concentración (w/w%)	Dureza promedio (HA)
0	68.25
0.025	48.625
0.05	51.333
0.1	60.583

Ángulo de contacto.

Los ángulos de contacto se pueden encontrar en la *Tabla 3*, los resultados muestran que todos los compositos son hidrófilos, pues el ángulo promedio se encuentra en el rango de $10^\circ > 90^\circ$, aunque en cada composito hay datos que se dispersan de la media, se puede observar una tendencia general hacia los ángulos de 60°

Tabla 3. Promedio de ángulos de contacto de los compositos.

Concentración %	Angulo promedio	Característica
0.00	71.70	Hidrófilo
0.025	63.22	Hidrófilo
0.05	68.26	Hidrófilo
0.1	62.72	Hidrófilo

Absorción de agua y densidad

Las pruebas de absorción de agua se realizaron en las probetas elaboradas, lo cual no fue lo más conveniente, debido a que ya habían sido manipuladas para otras pruebas como la de dureza, por lo que cuando se expusieron en agua se dañaron y no se pudo calcular el porcentaje de absorción de agua, a excepción del recubrimiento sin nanopartículas que mostró una absorción de agua del 91.84%. Lo más recomendable para esta prueba sería realizar la prueba de absorción en películas y no en probetas.

En la *Tabla 4* se puede observar que en los compositos al ir agregando la magnetita, la densidad va aumentando debido a la densidad intrínseca de ésta, sin embargo también se puede observar que el recubrimiento que no contiene magnetita presenta una densidad mayor a la de los compositos. Como ya se ha mencionado anteriormente, podría deberse a que la adición de magnetita forma estructuras más porosas lo cual disminuye la densidad, cosa que no le sucede al recubrimiento sin nanopartículas. Estos resultados se pueden corroborar con la prueba de dureza, que como se ha visto se sigue la misma tendencia en cuanto a la adición de los porcentajes de magnetita y el recubrimiento sin ésta.

Tabla 4. Densidad promedio del composito.

Concentración	Densidad
%	$\rho [=] \text{g/cm}^3$
0	1.21
0.025	0.79
0.05	1.06
0.1	1.14

Propiedades autorreparables

La *Figura 3*, muestra los recubrimientos dañados antes de la exposición a la luz UV. En la *Figura 4*, se muestran los recubrimientos después de la exposición a la luz ultravioleta por 24 h, debido que después de 5 h no se observó ninguna mejora en la recuperación de la película dañada. Se puede observar que en el recubrimiento que solo contiene poliuretano se llevó a cabo la reparación de forma exitosa, lo mismo que el recubrimiento con 0.025% donde casi no se percibe el daño al recubrimiento. En el recubrimiento con 0.05% de magnetita es más notorio el daño, lo que indica que el aumento de magnetita retarda la recuperación del recubrimiento mediante la aplicación de luz ultravioleta por 24 h. Se puede observar que el recubrimiento tomó un color marrón, esto debido a que la luz ultravioleta actúa sobre el isocianato aromático del poliuretano, los dobles enlaces del anillo aromático se ven afectados por la luz ultravioleta lo que da como resultado el cambio de color en el recubrimiento.



Figura 3. Placas con el recubrimiento, antes de la exposición a la luz UV. Porcentaje de nanopartículas de izquierda a derecha, 0%, 0.025% y 0.05%.



Figura 4. Placas con el recubrimiento, después de la exposición a la luz ultravioleta por 24 h. Porcentaje de nanopartículas, de izquierda a derecha, 0%, 0.025% y 0.05%.

La *Figura 5*, muestra las láminas raspadas antes de ser expuestas al flujo de calor para estimular la recuperación del recubrimiento. La *Figura 6*, muestra los recubrimientos después de haber sido expuestos a un flujo de calor aplicado a una temperatura de aproximadamente 280 °C. Se puede observar que en todos los recubrimientos existe la regeneración del material. El recubrimiento sin nanopartículas tardó aproximadamente 20 min para obtener los resultados mostrados. El recubrimiento con 0.025% de magnetita tomó un tiempo de aproximadamente 9 min., mientras que el recubrimiento con 0.05% de magnetita recuperó su forma en un tiempo de 5 min. Por lo que se puede observar que la adición de las nanopartículas permite una recuperación más rápida del recubrimiento, la magnetita si actúa ante el calentamiento convectivo, lo que hace que el proceso de recuperación sea más veloz. La temperatura seleccionada de 280 °C se debe a que los segmentos rígidos comienzan a degradarse entre 240-280 °C y los segmentos blandos se degradan a una temperatura de 379 °C. El uso de temperaturas mayores podría degradar el material antes de que éste se regenerere. Se podrían obtener resultados más deseables conociendo el flujo de calor aplicado en los recubrimientos. En comparación con los resultados de la exposición a la luz ultravioleta, es bastante claro que se obtienen mejores resultados mediante el estímulo por calor convectivo, pues el tiempo de recuperación es claramente mucho menor a las 24 h que tarda la exposición a la luz ultravioleta. Además el estímulo por flujo de calor no genera ningún cambio de color en los recubrimientos, lo cual si sucede con la luz ultravioleta, por las razones ya explicadas. Por el uso de las nanopartículas magnéticas, se puede considerar que probablemente exista un mejor estímulo para la regeneración del material mediante la estimulación por campos magnéticos, pero en este trabajo no se ha desarrollado dicho estímulo que podría ser comparativo.



Figura 5. Placas con el recubrimiento, antes de la exposición al flujo de calor. Porcentaje de nanopartículas, de izquierda a derecha, 0%, 0.025% y 0.05%.

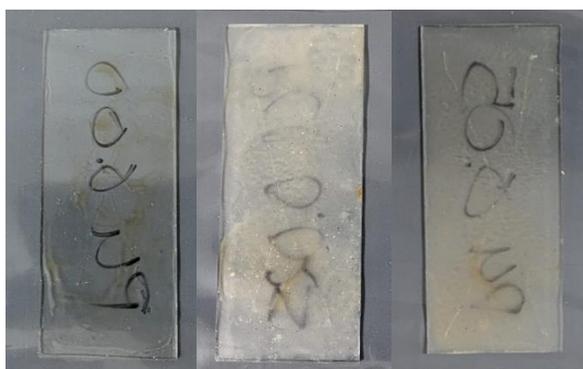


Figura 6. Placas con el recubrimiento, después de la exposición al flujo de calor. Porcentaje de nanopartículas, de izquierda a derecha, 0%, 0.025% y 0.05%.

Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos, se puede demostrar que la incorporación de las nanopartículas en la matriz polimérica confiere una mejora en las propiedades del material compuesto. Si bien existen algunas discrepancias en algunas propiedades como la dureza y la densidad, donde la adición de las nanopartículas reduce dichas características, lo cual podría deberse a la porosidad o distribución de las nanopartículas en la matriz. Si se vio una mejoría en cuanto a la adhesividad y la recuperación de la memoria de forma.

Se cumplió el objetivo del trabajo ya que los recubrimientos realizados, en efecto, tienen la capacidad de regenerarse cuando se ven dañados. En esta propiedad la incorporación de las nanopartículas parece disminuir la capacidad de recuperación mediante el estímulo de la luz ultravioleta, mientras que por medio del estímulo de la aplicación de calor, las nanopartículas aceleran el proceso de la recuperación de la forma, pues mientras mayor cantidad de nanopartículas se encuentran en el recubrimiento, menor tiempo de recuperación del recubrimiento se tiene.

Bibliografía/Referencias

- [1] Lopez, J., Espinoza-Beltran, F.J., Zambrano, G., Gómez, M.E., & Prieto, P. (2012). Caracterización de nanopartículas magnéticas de CoFe_2O_4 y $\text{CoZnFe}_2\text{O}_4$ preparadas por el método de coprecipitación química. *Revista Mexicana de Física*, 58, 293–300.
- [2] Martínez, M. M., Fuentes, R. R., Contreras, D. L & Galindo, R. G. (2021). Study of the mechanical properties of magnetic composites supported on a PU matrix. *ECORFAN Journal-Taiwan*, 5, 8-13.
- [3] Martínez, M. M., Gamez, C. D., Fuentes, R. R., & Contreras, D. L. (2020). Study of the anticorrosive properties of magnetic composites. *Journal of Technology and Innovation*, 7, 13–18.
- [4] Noble, K.L. (1997). Waterborne polyurethanes. *Progress in Organic Coatings*, 32, 131–136.
- [5] Razzaq, M. Y., Mathias Anhalt, L. F., & Weidenfeller, B. (2007). Thermal, electrical and magnetic studies of magnetite filled polyurethane shape memory polymers. *Materials Science and Engineering, A* 444, 227–235.
- [6] Soto, G., Meiorin, C., Actis, D., Mendoza Z., Moscoso L., Muraca, D., Mosiewicki, M & Marcovich N. (2018). Magnetic nanocomposites based on shape memory polyurethanes. *European Polymer Journal*, 109, 8-15.
- [7] Soto, G.D., Meiorin, C., Actis, D., Mendoza, Z. P., Mosiewicki, M.A. & Marcovich, N.E. (2018). Nanocomposites with shape memory behavior based on a segmented polyurethane and magnetic nanostructures. *Polymer Testing*, 65, 360–368.